

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年12 月29 日 (29.12.2004)

PCT

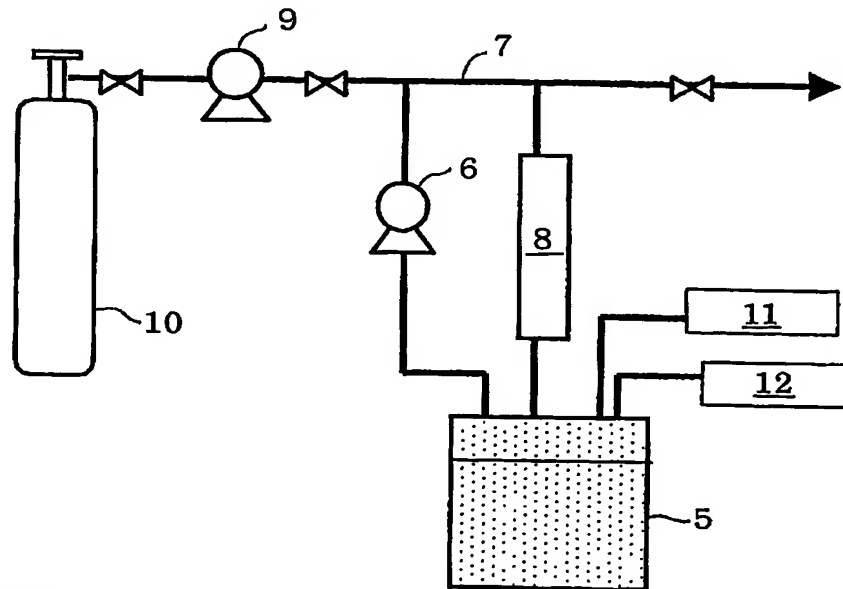
(10) 国際公開番号
WO 2004/112952 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 15/00, 3/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008967 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 隆文 (NAGAI, Takabumi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 株式会社ダイキン環境研究所内 Ibaraki (JP). 藤井 和久 (FUJII, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 株式会社ダイキン環境研究所内 Ibaraki (JP). 浅井 英明 (ASAI, Hideaki) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 株式会社ダイキン環境研究所内 Ibaraki (JP).
(22) 国際出願日: 2004 年6 月18 日 (18.06.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-176139 2003 年6 月20 日 (20.06.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR THE RECOVERY OF SURFACTANTS

(54) 発明の名称: 界面活性剤回収法



(57) Abstract: A process for recovering a surfactant from a water/carbon dioxide system containing at least one surfactant by bringing the system into contact with a dehydrating agent to thereby remove the water and recover the surfactant; and a process characterized by circulating a mixed system containing carbon dioxide, a carbon dioxide-compatible surfactant and/ or co-solvent, and a subject of removal in a circulation line provided with a selective-removal device for the subject of removal to remove selectively the subject of removal taken in the surfactant and/or the co-solvent.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも 1 種の界面活性剤を含む水-二酸化炭素系から界面活性剤を回収する方法であって、該水-二酸化炭素系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法に関する。また、本発明は、二酸化炭素、二酸化炭素と相溶性を有する界面活性剤及び/又は助溶媒、並びに除去対象物を含む混合系を循環させる循環ライン中に該除去対象物の選択的除去装置を設け、該混合系を循環させて、前記界面活性剤及び/又は助溶媒に取り込まれた該除去対象物を選択的に除去すること

[続葉有]



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

界面活性剤回収法

技術分野

本発明は界面活性剤を利用した化学プロセスにおいて、使用後の界面活性剤を回収
5 リサイクルする、環境調和技術に関する。特に、液体、亜臨界又は超臨界二酸化炭素を
代替溶媒として利用する際に必須である界面活性剤を、使用後に回収する技術に関す
る。

また、本発明は界面活性剤ないし助溶媒を使用して、水、無機塩などの極性物質、ポ
リマー、エッチング残渣ないし汚染物質を、該極性溶媒とは均一混合しない溶媒から除
10 去する技術に関する。

背景技術

近年、環境問題へ一般市民の関心が高まるなかで、化学物質の安全性に対する危
惧が懸念されている。このような潮流の中で有機溶媒を環境負荷の少ない二酸化炭素
などの代替溶媒に代えていこうという技術開発が進められている。しかしながら二酸化
15 炭素は極性が低いなどにより、水をはじめとした極性物質、ないしは高分子化合物、汚
染物質の溶解度が非常に低い。その溶解度の課題を解決するために、二酸化炭素へ
の親和性の有る界面活性剤の利用が提案されており、界面活性剤の開発およびそれを
利用した新システムの開発が活発に行なわれている。界面活性剤としては、ポリオキシ
アルキレン、ポリシロキサン、有機フッ素化合物が知られているが、このうちでフッ素化
20 化合物が最も機能的に優れている。しかしながらフッ素化合物は一般に高価であり、また
廃棄の問題などの使用による環境負荷が他の2種類の化合物より大きいため、使用後
のリサイクル法は大きな課題である。現在フッ素化合物の開発とそれらを利用した超臨
界二酸化炭素利用システムの開発が進められているが、界面活性剤の回収に関する有
効な技術は確立されていない。これまでに、圧力操作により界面活性剤の溶解度を下げ
25 て析出させ、回収する方法のみしか知られていない(*J. Am. Chem. Soc.*,
1999, 121, 11902; *Chem. Eng.*, 2000, 72)。

一方、これまでに開示されている界面活性剤の分離回収方法は、界面活性剤を含ん
だ水溶液中から、廃水処理において課題となる界面活性剤を除去するための方法であ
る。これまでに知られている技術を以下に例示するが、本発明者らが望む、二酸化炭素

中に水が分散した逆ミセル型エマルジョンから界面活性剤のみを、再利用可能な純度で回収できる方法は存在しない。さらに液体、亜臨界又は超臨界二酸化炭素のように高圧下の系内で、効率良く回収－再利用できるシステムに関する技術も存在しない。

既存の界面活性剤の回収方法を以下に列挙する：

- 5 1) 塩析あるいは吸着剤、凝集剤の添加による界面活性剤の析出。

塩や凝集剤を除いて界面活性剤を精製する必要がある(特許 2881384; 特開 2000-093944)。

- 2) 蒸留により水を除く。

- 10 多くの熱エネルギーが必要であり、時間もかかり、さらに界面活性剤を高純度に回収することは出来ない。また超臨界 CO₂ 装置には組み込めない(特開平 05-140779; 特開平 08-164301)。

- 3) 遠心分離する。

- 15 遠心分離後の汚れ成分を含んだ界面活性剤を、再度別法で精製する必要がある。また水を完全には除けない。時間が掛かる上、遠心分離装置が必要であり、超臨界CO₂装置には組み込めない(特許 3382462)。

- 4) 分離膜による分離(限外濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜)。

- 20 高価な膜分離装置が必要。限外濾過ないし逆浸透膜では完全に水を除去は出来ない(界面活性剤の濃縮水溶液の形でしか得られない)。イオン交換膜ではノニオン系には適応できない。またイオン系界面活性剤でも、膜に吸着した界面活性剤の抽出精製工程が必要。さらには有機膜では超臨界 CO₂ 中での耐久性が問題(特開平 10-230149; 特開 2002-058966; 特開平 05-317654; 特開 2002-059160; 特開平 08-020611)。

- 5) 冷却して界面活性剤を析出させる。

冷却エネルギーが必要で、時間が掛かかる。固体の不純物も一緒に析出するので界面活性剤の精製工程が必要(特開 2000-210679; 特開平 08-155205)。

- 25 6) 電場を掛けて界面活性剤の電荷を中和して、界面活性剤を含む油性成分と水に分離する。ノニオン系には応用が難しく、電解の装置が必要でさらに操作が煩雑で時間が掛かる。超臨界 CO₂ 装置には組み込むのは困難(特許 3358786; 特開平 09-164303)。

- 7) 温度を曇り点以上に上げて、界面活性剤の水溶性を下げるにより分離する。

時間が掛かり、汚れ成分との分離が必要。また完全に水を除くことは無理(特開平 11-033505; 特開平 06-063534; 特開平 05-269456; 特開平 08-259471; 特開平 08-332305; 特開 2003-088879)。

さらに、レジストパターンの微細化に伴い、該パターンを水で洗浄後乾燥する場合、水の毛細管力に起因してパターン倒れの問題が注目されている。特に、半導体装置の線幅が80nm付近になるとパターン倒れが起こりやすくなり、65nm 或いはそれより微細なパターンの場合、さらにパターン倒れが発生しやすくなる。

このようなパターン倒れを起こさないように微細パターンを乾燥する方法として、超臨界二酸化炭素を用いる方法が提案されている。しかしながらレジストがポリマーなので、高圧の二酸化炭素で処理すると、レジストの発泡や水の吸収によるレジストの変形が発生する。これを防ぐためには液体二酸化炭素で水を除いてから乾燥する必要があることが判っている(生津ら、超臨界流体の最新応用技術、NTS、307頁～324頁; 大竹ら、表面、2002年、40巻、第10号、360頁; J.Vac.Sci.Technol. B18(2), 780-784 (2000); Proceedings of SPIE Vol.5037 (2003))。これまでに液体二酸化炭素領域の圧力で水を可溶化させられる界面活性剤は存在していない。またレジストパターン乾燥以外に半導体プロセスへの超臨界二酸化炭素の適用は検討されているが、これまでに開発された高機能な界面活性剤であっても、数%の水を二酸化炭素中に溶け込ませるために300気圧程度の圧力が必要であり、操作の安全性及び装置コストの両面で問題があった。また、回収方法に課題が多い上に高価な界面活性剤を多量に使用する問題もあった。

このように少量の溶解助剤の使用量で、100～150気圧程度、或いはそれ以下の実用的な圧力下に、二酸化炭素中で極性物質あるいは高分子などを取り扱うのは非常に困難であった。

本発明は、界面活性剤を含む水-二酸化炭素系において、界面活性剤を二酸化炭素と分離することなく再利用する技術を提供することを目的とする。

また、本発明は、微細なパターンを有する精密機械部品あるいは半導体ウエハにおいて、パターン倒れを起こすことなくこれらを洗浄、乾燥または脱水処理する方法を提供することを目的とする。

さらに本発明は、二酸化炭素、二酸化炭素と相溶性を有する界面活性剤及び／又は助溶媒並びに除去対象物を含む混合系において、除去対象物を選択的に除去する技術を提供することを目的とする。

図面の簡単な説明

- 5 図1は、系中から水を除くための脱水剤を充填したカラムを備えた測定用高圧装置を示す。図1中、5は高圧装置、6は循環ポンプ、7は循環ライン、8は除去対象物(水)の除去装置(脱水剤を充填したカラム)、9は送液ポンプ、10はCO₂ポンプ、11は圧力計、12は温度計。

- 図2は、レジスト乾燥システムの概念図。脱水剤でリンス液が除かれ界面活性剤と二酸化炭素が装置内に戻る。図2中、1はレジスト付きウェハ、2はリンス液、3は界面活性剤、4はミセル(リンス液と界面活性剤からなる)、5は超臨界CO₂用高圧装置、6は循環ポンプ、7は循環ライン、8は除去対象物(水)の除去装置(脱水剤を充填したカラム)

図3は、SEM 観察の結果。(a)は実施例3、4)の結果であり、パターンはくっついていない。(b)は比較例6の結果であり、隣接するパターンは全てくっついていて

- 15 発明の開示

- 以上述べたような課題解決には、界面活性剤の使用量を低減させて、超臨界二酸化炭素の高圧系内で界面活性剤をリサイクルしながら、水などの除去対象物だけを除く必要が有る。このようにすれば二酸化炭素中に溶解させる必要の有る界面活性剤量が少なくなるため、より低圧の二酸化炭素で処理できることが期待できる(二酸化炭素に溶かす界面活性剤の量が増すには、より高圧が必要になる)。これまでには超臨界二酸化炭素中で界面活性剤を回収するには、圧力操作により界面活性剤の溶解度を低下させ、析出後に分離してから、再度界面活性剤を溶解して再利用するという、非常に時間の掛かる煩雑な手法に頼らざるを得なかったため、このようなシステムは実現できなかった。

- ところで、超臨界二酸化炭素を代替溶媒としたエステル化反応において副生する水を、
25 脱水剤を共存させて高圧を維持したまま除去して、目的化合物の収率を向上させる技術が報告された(特開 2001-247519)。

本発明者は、この知見に基づき、超臨界二酸化炭素システム中で界面活性剤以外の物質を吸着剤等により除去し、界面活性剤のみを二酸化炭素に溶解したまま再利用できる方法を完成した。

さらに、半導体製造時の微細レジストパターンやエッチングパターンなどの洗浄、乾燥、パターン倒れを起こすことなく洗浄ないし乾燥を行えることを見出した。これらの技術はMEMSやマイクロマシンの製造にも利用できる。さらにはこれらの操作を少量の界面活性剤や助溶媒の使用量で、かつ低圧の二酸化炭素中で行うことが可能になった。

5 本発明は、以下の方法に関する。

1. 少なくとも1種の界面活性剤、水および二酸化炭素を含む水-二酸化炭素系から界面活性剤を回収する方法であって、該水-二酸化炭素系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。
2. 水-二酸化炭素系が、水と二酸化炭素の2相系に少なくとも1種の界面活性剤を
10 配合してミセル、エマルジョンまたは均一分散系としたものである項1に記載の方法。
3. 水-二酸化炭素系が界面活性剤以外の成分を含み、該成分を水とともに或いは水と別々に吸着除去する、項1または2に記載の方法。
4. 界面活性剤がフッ素系界面活性剤である項1～3のいずれかに記載の方法。
5. 界面活性剤としてフッ素系界面活性剤と非フッ素系界面活性剤を配合し、これら界
15 面活性剤の混合物を回収する項1～3のいずれかに記載の方法。
6. さらに助溶媒(エントレーナ)を含む項1～5のいずれかに記載の方法。
7. 二酸化炭素が液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素である項1～6のいずれかに記載の方法。
8. 少なくとも1種の界面活性剤の共存下に液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素-
20 電解質水溶液系中で、電気化学反応を行い、反応後の処理液を脱水処理し、界面活性剤を含む二酸化炭素を回収・再利用する、界面活性剤の回収・再利用方法。
9. 電気化学反応がめっきである項8に記載の方法。
10. 少なくとも1種の界面活性剤、水および液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む水-二酸化炭素系を用いて、精密機械部品あるいは半導体ウエハを洗浄、乾燥ま
25 たは脱水処理し、該水-二酸化炭素系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。
11. 二酸化炭素、二酸化炭素と相溶性を有する界面活性剤及び／又は助溶媒、並びに除去対象物を含む混合系を循環させる循環ライン中に該除去対象物の選択的除去

装置を設け、該混合系を循環させて、前記界面活性剤及び／又は助溶媒に取り込まれた該除去対象物を選択的に除去することを特徴とする方法。

12. 前記除去対象物が、水、無機塩、レジスト残渣または汚染物質である項11に記載の方法。

5 13. 前記二酸化炭素が超臨界、亜臨界又は液体である項11又は12に記載の方法。

14. 前記除去対象物が水であり、前記除去装置が脱水剤を充填した装置である項11～13のいずれかに記載の方法。

15. 二酸化炭素、界面活性剤及び除去対象物または除去対象物を含む物品を導入する高圧装置、二酸化炭素、界面活性剤及び除去対象物を含む高圧流体を循環ライン

10 中で循環させるための循環ポンプ、循環ライン中に除去対象物を除去する除去装置を備え、前記界面活性剤に作用により高圧流体中にミセル、エマルジョンまたは均一分散系の形態で取り込まれた二酸化炭素不溶性の除去対象物を前記除去装置において選択的に除去するようにしてある、二酸化炭素及び界面活性剤含む高圧流体から除去対象物を除去するための装置。

15

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明の1つの好ましい実施形態では、水と二酸化炭素(液体、亜臨界又は超臨界)からなる水-二酸化炭素系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する。

本発明の水-二酸化炭素系において、二酸化炭素は水と非混和性であり、水と二酸化炭素を混合すると2相に分離する。本発明では、液体、亜臨界又は超臨界二酸化炭素が好ましく使用できる。

水-二酸化炭素系の水の含有量は、通常 0.01～99.9 重量%程度、好ましくは 1～90 重量%程度である。

本発明における助溶媒とは、水あるいは極性物質あるいは高分子化合物-二酸化炭素両方に親和性を有する親水性の有機溶媒であり、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリムなどのエーテル類、酢酸、プロピオン酸などの低級カルボン酸類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどの低級スルホキシド類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等

25

の直鎖状カーボネート、アセトン、メチルエチルケトンなどの低級ケトン、アセトニトリルなどのニトリル、酢酸などの低級カルボン酸が例示される。

- また界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらを少なくとも1種使用できる。好ましい
- 5 界面活性剤はノニオン界面活性剤である。具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体などのポリオキシアルキレン系(ブロック)重合体、ポリオール類、ポリオールエステル、ポリオールエーテルなどあるいはフッ素化アルキルポリエチレングリコール類、ポリシロキサン類などが挙げられ、特に二酸化炭素に対する溶解度が高いほど好ましい。また、フッ素系界面
- 10 活性剤が好ましく、特にフッ素系のノニオン界面活性剤が好ましい。当該界面活性剤は、互いに非混和性である水と二酸化炭素を混和する能力を有し、系内の水の一部と二酸化炭素の混和に必要な量の使用で十分に機能することが出来る。

- 本発明で特に好ましいフッ素系界面活性剤としては、疎水性基としてペルフルオロポリエーテル基を有し、かつ、親水性基としてポリオキシアルキレン基を有するノニオン系
- 15 界面活性剤が挙げられる。

- またアニオン系界面活性剤としてはアルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩などがあり、特にフッ素系であるペルフルオロポリエーテルカルボン酸アンモニウム、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム、ペルフルオロヘキサン酸アンモニウム、ペルフルオロヘキサスルホン酸ナトリウムなどが二酸化炭素への溶解度が高く高機能である。
- 20 またフッ素系界面活性剤以外の界面活性剤としては、一般の炭化水素系界面活性剤やシロキサン系界面活性剤が挙げられるが、二酸化炭素中での使用を考慮すれば、シロキサン系界面活性剤やポリオキシアルキレン基を有する界面活性剤が望ましい。

- 本発明の溶媒系は、界面活性剤を含まない状態で2相系であり、界面活性剤を添加することで、ミセル(ミセル構造)、乳濁(エマルション)、分散等の状態になるものである。
- 25 脱水剤としては、モレキュラーシーブス、ゼオライト、五酸化ニリン、塩化カルシウム、硫酸マグネシウムなどの脱水剤が挙げられるが、これら以外の脱水剤も広く使用できる。
- 界面活性剤以外の成分としては、電解質(アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の有機

酸塩、金属酸化物、金属水酸化物など)、セラミック粒子、金属粒子、タンパク質、脂質などの生体成分などが例示される。

本発明の他の好ましい実施形態では、二酸化炭素、二酸化炭素と相溶性を有する界面活性剤、並びに除去対象物を含む混合系を循環させる循環ライン中に該除去対象物
5 の選択的除去装置を設け、該混合系を循環させて、前記界面活性剤に取り込まれた該除去対象物を選択的に除去する。

二酸化炭素と相溶性を有する界面活性剤は、上記に例示された界面活性剤を好ましく使用することができる。

除去対象物としては、水、無機塩、レジスト残渣または汚染物質、特に衣類に付着し、
10 クリーニングで除去される汚染物質が挙げられる。

無機塩としては、アルカリ金属(Na, K, Li等)、アルカリ土類金属(Ca, Mg, Ba等)、遷移金属等の硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物(Cl, Br, F, I)塩等が挙げられる。

レジスト残渣は、半導体やマイクロマシンの製造時に使用されるものが広く例示され、該レジスト残渣は、該レジスト或いはドライエッチングのエッチング剤に起因する残渣が
15 挙げられる。これらの残渣は、N-メチルピロリジノンなどの除去剤を使用して除去することができる。

衣類のクリーニングに対する汚染物質としては、有機系の染料、果汁、油性インキ、皮脂、飲料や食品由来のシミ等が挙げられる。

水を選択的除去剤としては、前記の脱水剤が好ましく使用される。

20 レジスト残渣の選択的除去剤としては、中性アルミナなどが挙げられる。

無機塩の選択的除去剤としては、シリカゲルなどが挙げられる。

汚染物質(特にクリーニングにより除去される衣類に付着した汚染物質)の選択的除去剤としては、シリカゲルなどが挙げられる。

ノニオン系界面活性剤を使用した際の、二酸化炭素中に形成した水—二酸化炭素ミ
25 セル中から、界面活性剤のみを回収再利用するには、脱水剤を含んだカラムを高圧系に取り付け、高圧流体を循環ポンプで循環させることにより脱水を行える。

系中の水を脱水し、界面活性剤を回収する際に使用可能な装置の一例を図1に示す。

二酸化炭素から水を除去して界面活性剤を回収するために使用されるか、或いは無機塩、汚染物質などの除去に応用され、パターン倒れ等の問題がない場合に使用可能

な圧力範囲は、50～300気圧程度、好ましくは50～150気圧程度である。

また系中に金属イオンを含む場合では、脱水剤とイオン交換樹脂ないしはイオン交換膜を組み合わせて利用することにより、水とイオンのみを除去し、界面活性剤を回収リサイクルすることができる。ここで使用できるイオン交換樹脂としてはアンバーライト IR-
5 120, 200 系、XT-1000, 5000 系、IRA-400, 900 系などが挙げられるが、これに限らない。これ以外の化合物の場合でも、吸収剤と二酸化炭素中への界面活性剤の溶解吸着性の差を利用して、界面活性剤のみを二酸化炭素中に回収することが可能である。

またアニオン系界面活性剤を使用する場合では、カチオン交換イオン交換樹脂の使用により、さらにカチオン系界面活性剤を使用する場合ではアニオン交換イオン交換樹脂
10 の使用により界面活性剤だけを二酸化炭素中に回収することが可能である。

またさらにこの方法は二酸化炭素だけでなく、一般の有機溶媒を使用した、逆ミセル型のエマルションから界面活性剤を回収するためにも利用することが出来る。

このようなエマルションは以下に示すような化学プロセスに応用することが出来、本発明はこれらの化学プロセスの効率化に大きく寄与できる。

- 15 1) 抽出(天然物抽出、廃水処理)
- 2) 洗浄(特に精密機械部品、半導体ウエハの洗浄、乾燥、脱水処理、衣類のクリーニング)
- 3) 分析(定性、定量)
- 4) 化学反応(低分子合成、高分子合成、高分子加工)
- 20 5) 材料合成(微粒子、ナノ加工物)
- 6) 表面処理(めっき)

本発明の他の好ましい実施形態において、MEMS やマイクロマシンなどの精密機械部品、半導体ウエハ等の洗浄、乾燥等は、超臨界、亜臨界又は液体の二酸化炭素を用いて、例えば以下のように行うことができる。

- 25 図2(レジスト乾燥システム)に示すように、CO₂ 中に CO₂ と CO₂ には溶解性が低い化合物(水、極性化合物ないしはポリマーなど、特に水)両方に親和性のある化合物(界面活性剤ないしは助溶媒など)を用いて、CO₂ 中に CO₂ には溶解度の低い化合物を分散するためのミセルを形成する。

2)系内に CO₂ に溶解度の低い化合物を吸着する材料を封じたカラムを設置する。

3)系内を循環させることにより、吸着剤にCO₂に溶解度の低い化合物を選択的に吸着除去する。

この際に界面活性剤はCO₂中に溶解したまま循環し、CO₂への極性物質などの溶解度向上機能を継続する。

- 5 図2において、使用する界面活性剤は、低圧力でCO₂に溶けるものを選択するのが望ましい。一度に界面活性剤に溶ける水(除去対象物)の量は少ないが、除去装置を使用して高圧流体を繰り返し循環させる脱水(除去対象物の除去)プロセスを組み合わせると、処理時間は大きく短縮できる。また、界面活性剤の使用量を低減しても機能する。

以上の工程により、一度に溶解できないような量の極性物質などをCO₂中で取り扱い、さらに除去することが出来る。このような実施形態の利点としては：

- 1) CO₂中で扱える量も増える。
 - 2) 扱うのに必要な界面活性剤や助溶媒の量の削減が可能(両方とも環境負荷に関連する)。
 - 3) 扱うために必要なCO₂の温度や圧力条件を緩和にすることが出来る(装置コストの削減、操作の安全性に繋がる)。
 - 15 4) またレジストはポリマーのためCO₂が高圧になると発泡などによるレジストの変形が起こるため、低圧で水を除去できることは利点大きい。
- などである。

なお、MEMSやマイクロマシンなどの精密機械部品、半導体ウェハ等の洗浄、乾燥等のシステムに使用可能な圧力範囲は50気圧程度以上、150気圧以下(好ましくは100気圧以下)である。70気圧以下では気体-液体の共存範囲が有るが、液部分を循環ラインに接続することで使用可能になる。また50気圧未満になるとほとんどが気体になるため、実用的な使用方法にならない。好ましい圧力範囲は、50~150気圧程度、好ましくは70~100気圧程度である。

25 適応範囲

微細レジストパターン洗浄および乾燥、MEMS(マイクロマシン)作成の際の洗浄およびリンス液の乾燥が挙げられる。

エッチング耐性からレジスト厚さは今後も300nmが必要と推定される。半導体が30nmのパターンの時代ではアスペクト比が10程度になるものと容易に予測される。非特

- 許文献2による水リンスでのパターン倒れのデータを元に、パターン巾 30nm でアスペクト比10でも倒れないリンス液の界面張力を算出したところ水の 1/10 以下になればパターン倒れが防げることになる。非特許文献3によれば、界面活性剤の濃度が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol% にかけての領域での水-CO₂間の界面張力は、水だけの時の 1/35~1/20 程度である(水の表面張力 70mN/m)。本発明の実施例において使用した界面活性剤の濃度は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol% であり、 10^{-4} mol% でも 30nm パターンの乾燥には充分である。さらに 10^{-3} mol% であれば 10nm 程度の微細レジストパターンにも適応可能であると予想できる。さらに $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mol% 程度用いれば界面張力をほぼ0にすることも可能になる。特にフッ素系界面活性剤は CO₂ に対する溶解度が高いため、ほとんどのフッ素系界面活性剤で水の界面張力によるレジストパターン倒れを回避する目的で使用できる。この仮定は MEMS などの微細な金属構造構築でも有効である。これらレジストより強固である材料からなる微細構造体は、さらに高アスペクト比のものまで作成可能である。具体的には巾が 0.1 μ でアスペクト比 100 のものが、界面活性剤の濃度が $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol% の範囲でパターン倒れ無しに作成できると推定できる。
- 15 本発明によれば、水および二酸化炭素を含む溶媒系から、界面活性剤を容易に回収リサイクルすることができる。さらには二酸化炭素を代替溶媒として、微細構造体の精密洗浄、乾燥を少量の助溶媒あるいは界面活性剤により、実用的な低圧力下に行うことが出来る。

発明を実施するための最良の形態

- 20 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。

実施例1

窓付き耐圧セル(30mL)系にステンレスカラム(6 ϕ X 50mm)を接続した。

カラム中には予め乾燥したモレキュラーシーブス 3A を 750mg 入れてある。

- 25 装置内にフッ素系界面活性剤 F-(CF(CF₃)CF₂O)-CF(CF₃)COONH₄ (440mg; 二酸化炭素に対して 1.4wt%) と水 260mg を導入した。装置内に二酸化炭素を導入し、50°C で 100 気圧にした(この条件でミセル形成時に溶解する水量は 180mg)。循環ポンプにより系内容物を循環させて 10 時間経過を観測した。系内に溶解しないで残っている水が存在しないことを、目視観測により確認した(モレキュラーシーブスにより系内の水が除か

れていることが判る)。試験後、カラム中のモレキュラーシーブス3Aをメタノール 300mgで洗浄した。洗浄液乾燥後のスペクトル分析(NMR,IR)により、界面活性剤がモレキュラーシーブスにほとんど吸着されていないことを確認した。

実施例2

- 5 窓付き耐圧セル(30mL)系にステンレスカラム(6φX50mm)を2本接続した。
カラム中には予め変換したアンバーライト IR-122 および IRA-400 をそれぞれ 500mg 入
れてある。この装置内にフッ素系界面活性剤 F-(CF(CF₃)CF₂O)-
CF(CF₃)COO(CH₂CH₂O)CH₃ (440mg; 二酸化炭素に対して 1.4wt%)と 1%食塩水を
100mg 加えた。装置内に二酸化炭素を導入し、50℃で150気圧にし、循環ポンプにより
10 系内容物を 10 時間循環させた。試験後、カラム中のアンバーライトをメタノール 300mg
で洗浄した。洗浄液乾燥後のスペクトル分析(NMR,IR)により、界面活性剤がアンバーラ
イトにほとんど吸着されていないことを確認した。

以上の結果から、吸着剤の使用によりミセル中から界面活性剤を効率良く回収するこ
とが確認された。

15 実施例3

1) 水分除去試験

- 目視用の窓(サファイヤ)の付いた高圧装置(内容 38cc)内に界面活性剤 F-
(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₅CH₃を 500mgおよび水を 500mg静置した。これに CO₂
を50℃で130気圧まで導入した。装置システムには予め乾燥させたモレキュラーシー
20 ブス 3A を 6g充填したカラムを付けておいた。この装置で攪拌下に循環ポンプにより内
容物を 6ml/min で1時間循環させたところ内容物が透明な均一状態となった(水が界面
活性剤により CO₂ 中に均一に分散していることを示す)。

2) 水分除去試験2

- 1)と同一の装置に界面活性剤 F-(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₅CH₃を 44mgおよ
25 び水を 500mg静置した。これに CO₂ を30℃で 88 気圧まで導入した。循環ポンプにより
同様に内容物を2時間循環したところ、内容物が透明になった(即ち、界面活性剤に取り
込まれることができない水は全てモレキュラーシーブスにより除去された)。

3) 水分除去試験3

1)と同様の装置にイソプロパノール85mgと水 500mgを静置した。これに CO₂ を40℃で115気圧まで導入した。同様にして内容物を1時間循環させたところ内容物が均一になった。

5 以上の水分除去試験の結果から、界面活性剤により CO₂ 中で除去できる水の量は大巾に向上できること、さらには除去するに必要な温度と圧力の条件も大きく緩和できることが判った。

4)レジストパターンの乾燥

日本ゼオン社レジスト ZEP520(厚さ 350nm)に EB 法により作成した 70nm パターン付きウエハ(1cm角)を、予めペルフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液で濡らした後、さらに水で5回リンスし、レジストパターン内を水で置換した。このサンプルを実施例と同一の装置内に静置し、さらに装置内に F-(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₅CH₃ を 50mg 加えた。CO₂ を 30℃、88気圧導入し、この条件で 1 時間循環した(内部が透明になったことを確認した)。界面活性剤を同一条件の CO₂ により 5ml/min の循環速度で、図2に示すようなシリカゲルを充填した脱水カラムを備えた系を循環させて、10分間抽出除去した。ウエハサンプルを SEM 観察したところ、パターン倒れは起こさずにパターンが乾燥できていることを確認できた。SEM 観察結果を図3(a)に示す。

比較例1

装置内にモレキュラーシーブス 3A を充填したカラムを装着しない系では、F-(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₅CH₃ を 500mg使用し、CO₂ が50℃で130気圧の時に、この容器内に均一に溶解する水の量は 160mgであり、さらにこの量の水が CO₂ 中に溶解するまでに約12時間を必要とした。

比較例2

装置内にモレキュラーシーブス 3A を充填したカラムを装着しない系では、界面活性剤 F-(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₅CH₃ を 44mg使用して、CO₂ が50℃、130気圧で循環させずに CO₂ 中に溶解できる水量は 40mg以下であった。

比較例3

装置内にモレキュラーシーブス 3A を充填したカラムを装着しない系で、界面活性剤 F-(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₅CH₃ を 44mg使用して、30℃、88気圧では24時間かけてもほとんど水を溶解させることが出来なかった。

比較例4

装置内にモレキュラーシーブス 3A を充填したカラムを装着しない系で、イソプロパノール85mgを使用したときに CO₂ 中に溶解できる水の量は50mg以下であった。

比較例5

- 5 実施例3-1と同様の装置内に、界面活性剤または水溶性の有機溶媒を加えずに、水(500mg)だけを静置した。これに CO₂ を50℃で130気圧まで導入した。内容物を攪拌しつつモレキュラーシーブス 3A を充填したカラム内に12時間循環させたが、水は除けずに残っていた。

以上の結果から、本発明内容を効率的に行わせるには脱水剤のカラムと界面活性剤
10 ないしは助溶媒の両方が必要であることも判った。

比較例6

実施例3の4)と同一の処理条件(液体CO₂, 30℃、88気圧、約1時間)で処理したウエハサンプル上に残った水を減圧により乾燥した後、SEM 観察するとほとんどのパターンが倒れていることが判明した。SEM 観察結果を図3(b)に示す。

- 15 以上の検討から本発明は、パターン倒れが危惧される、微細な半導体レジストウエハ乾燥に有効であることが明らかとなった。

次に水以外の CO₂ に溶解しにくい化合物の溶解除去能を検討した。

実施例4

無機塩(KBr)の溶解除去

- 20 KBr30mg、水100mgと界面活性剤 F-(CF(CF₃)CF₂O)₃COO(CH₂CH₂O)₇CH₃を100mgを実施例1と同一の装置に静置した。装置にはシリカゲル5gを詰めたカラムを装着してある。CO₂ を50℃で150気圧導入した。これを攪拌下に1時間循環させたところ、内容物が均一になった。この条件で系内の CO₂ と界面活性剤のみで溶解できる KBrの量は約3mgである。

25 レジスト剥離

実験装置には中性アルミナ5gを詰めたカラムを装着した。試料には PHS 系レジスト(厚さ 400nm)に 130nm パターンをリソグラフした後、ドライエッチングしたものをを用いた。ダイヤモンドカッターで1cmX1cm角にカットしたウエハサンプルを高圧装置(内容 38cc)内に静置した。これに N メチルピロリジノン50mgとペルフルオロオクチルアクリレート

20mgを添加した後、CO₂を70℃で150気圧まで導入した。これを攪拌下に循環ポンプで内容を5ml/minで10分間循環させた後、界面活性剤などの残留物を150気圧で5ml/minで10分間抽出除去した。同様の操作を循環ポンプを使用せずに行った。それぞれの実験後、ウエハサンプルをSEM観察した。剥離効果をパターン100個あたりレジスト

- 5 ト残渣が除去されているパターンの個数の比率により比較した。循環システム使用時：除去率約60%；循環システム非使用時：除去率約20%。

繊維に付着した汚染物質の洗浄例

実験系のライン中にシリカゲル5gを入れたカラムを付けた。試料には綿生地に赤ワインで半径3cmのしみを付けたものを高圧容器中に静置し、さらに容器内にF-

- 10 $(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_7CH_3$ を30mg加えた。CO₂を100気圧まで導入し、内容物を40℃で10分間循環させた後、100気圧で5ml/minで10分間抽出除去した。サンプルを取り出した後、しみの大きさを測定した。半径が約2cmまで減少し、色調もかなり薄くなっていた。同様の操作を循環せずに検討した。しみの大きさは約2.5cmであり、色調はCO₂処理前より薄いものの、先の実験よりかなり濃かった。

15 エッチング残留物除去

レジストパターン現像後ドライエッチングを行ったシリコンウエハサンプル(1cmX1cm角)を高圧装置(内容38cc)内に静置した。さらに界面活性剤F-

$(CF(CF_3)CF_2O)_3COO(CH_2CH_2O)_7CH_3$ を30mg加えた。これにCO₂を150気圧まで導入し、温度40℃で攪拌下に30分間循環させた(ラインには無機残留物および有機ポリマ

- 20 ー残留物を除くために、シリカゲル10gを充填したカラムを介在させた)。ウエハ上に残った界面活性剤を150気圧に加圧したCO₂を導入しながら、5ml/minで20分間抽出除去した。同様の条件で循環せずに比較実験を行った。それぞれCO₂をパージした後、SEMでウエハサンプルを観察し、エッチング残渣が除かれていることを確認した。残渣の除去率はSEM観察により行い、試験の前後での100nm角に存在するパーティクル
- 25 数の存在比率により決定した。循環ポンプ使用時で約除去率90%に対して、非使用時では40%であった。

請求の範囲

1. 少なくとも1種の界面活性剤、水および二酸化炭素を含む水—二酸化炭素系から界面活性剤を回収する方法であって、該水—二酸化炭素系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。
- 5 2. 水—二酸化炭素系が、水と二酸化炭素の2相系に少なくとも1種の界面活性剤を配合してミセル、エマルジョンまたは均一分散系としたものである請求項1に記載の方法。
3. 水—二酸化炭素系が界面活性剤以外の成分を含み、該成分を水とともに或いは水と別々に吸着除去する、請求項1または2に記載の方法。
- 10 4. 界面活性剤がフッ素系界面活性剤である請求項1～3のいずれかに記載の方法。
5. 界面活性剤としてフッ素系界面活性剤と非フッ素系界面活性剤を配合し、これら界面活性剤の混合物を回収する請求項1～3のいずれかに記載の方法。
6. さらに助溶媒(エンレーナ)を含む請求項1～5のいずれかに記載の方法。
7. 二酸化炭素が液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素である請求項1～6のい
15 づれかに記載の方法。
8. 少なくとも1種の界面活性剤の共存下に液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素—電解質水溶液系中で、電気化学反応を行い、反応後の処理液を脱水処理し、界面活性剤を含む二酸化炭素を回収・再利用する、界面活性剤の回収・再利用方法。
9. 電気化学反応がめっきである請求項8に記載の方法。
- 20 10. 少なくとも1種の界面活性剤、水および液体、亜臨界または超臨界二酸化炭素を含む水—二酸化炭素系を用いて、精密機械部品あるいは半導体ウエハを洗浄、乾燥または脱水処理し、該水—二酸化炭素系を脱水剤と接触させて水を除き、界面活性剤を回収する方法。
11. 二酸化炭素、二酸化炭素と相溶性を有する界面活性剤及び／又は助溶媒、並
25 びに除去対象物を含む混合系を循環させる循環ライン中に該除去対象物の選択的除去装置を設け、該混合系を循環させて、前記界面活性剤及び／又は助溶媒に取り込まれた該除去対象物を選択的に除去することを特徴とする方法。
12. 前記除去対象物が、水、無機塩、レジスト残渣または汚染物質である請求項11に記載の方法。

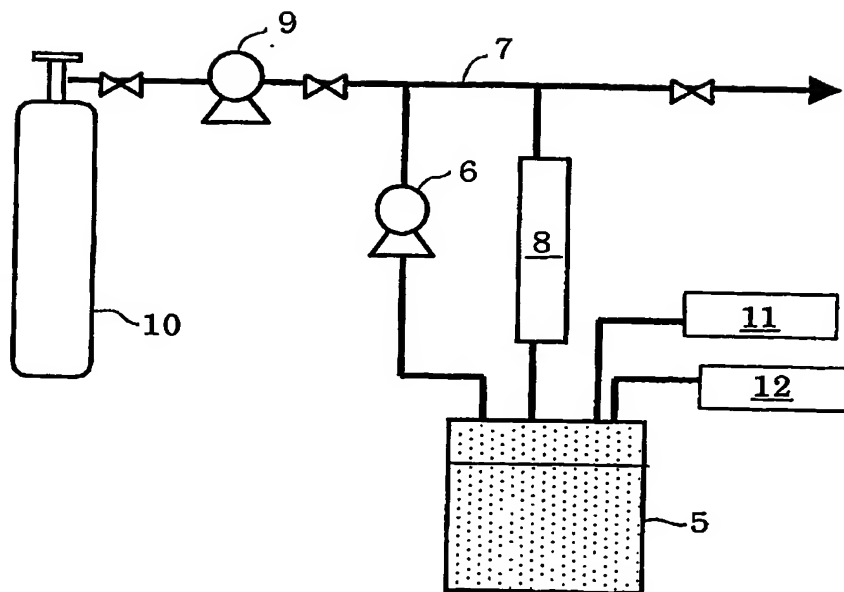
13. 前記二酸化炭素が超臨界、亜臨界又は液体である請求項11又は12に記載の方法。

14. 前記除去対象物が水であり、前記除去装置が脱水剤を充填した装置である請求項11～13のいずれかに記載の方法。

- 5 15. 二酸化炭素、界面活性剤及び除去対象物または除去対象物を含む物品を導入する高圧装置、二酸化炭素、界面活性剤及び除去対象物を含む高圧流体を循環ライン中で循環させるための循環ポンプ、循環ライン中に除去対象物を除去する除去装置を備え、前記界面活性剤に作用により高圧流体中にミセル、エマルジョンまたは均一分散系の形態で取り込まれた二酸化炭素不溶性の除去対象物を前記除去装置において
10 選択的に除去するようにしてある、二酸化炭素及び界面活性剤含む高圧流体から除去対象物を除去するための装置。

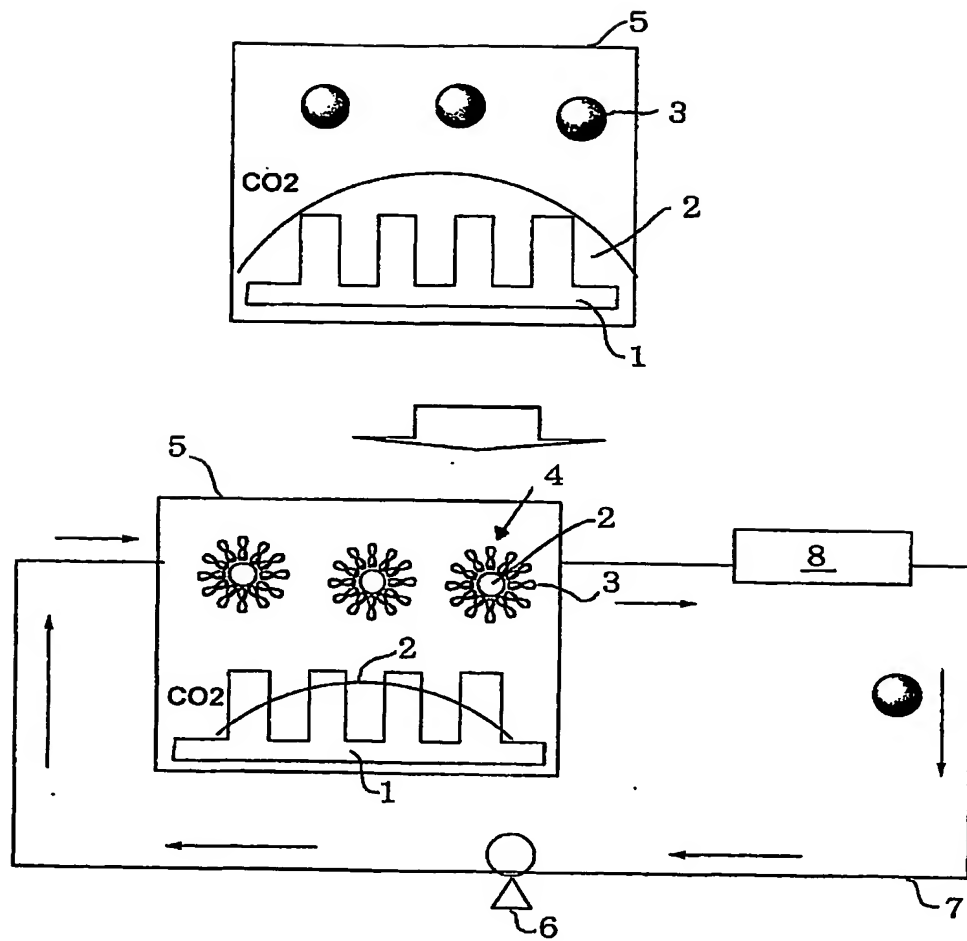
1 / 3

Fig. 1



2 / 3

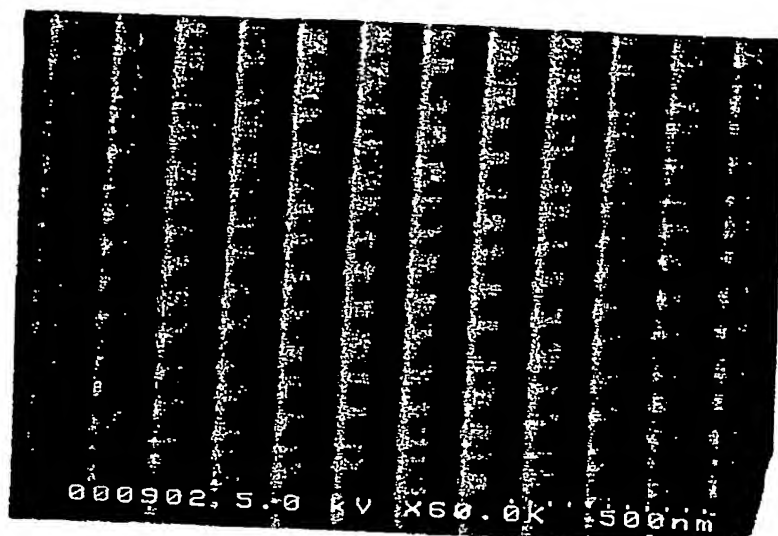
Fig. 2



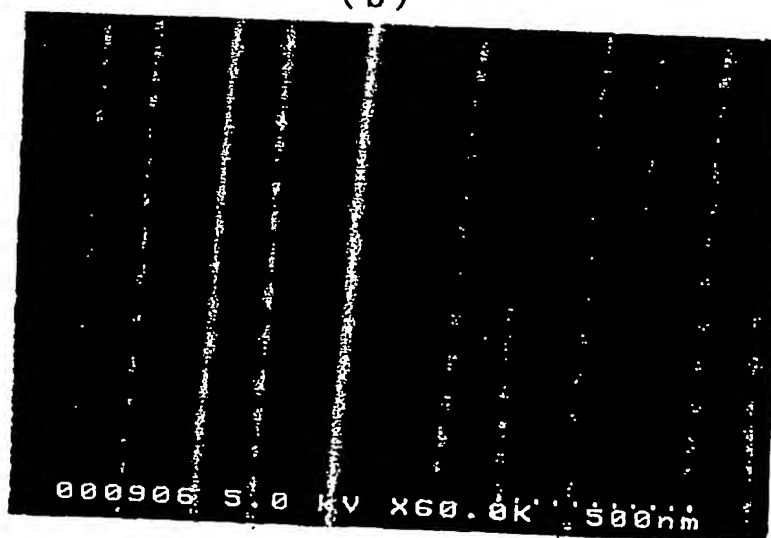
3 / 3

Fig. 3

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D15/00, B01J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D15/00, B01J3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-543241 A (3M Innovative Properties Co.), 27 December, 2002 (27.12.02), Claims; Par. Nos. [0048] to [0053] & WO 2000/36272 A1 & US 6235701 B1	1-15
A	JP 6-114202 A (Japan Tobacco Inc.), 26 April, 1994 (26.04.94), Claim 1; Par. Nos. [0003] to [0004] (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2004 (18.10.04)

Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-247519 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 11 September, 2001 (11.09.01), . Claims; Par. No. [0044] & US 2001/25121 A1	1-15
A	JP 2000-138156 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; Par. Nos. [0009] to [0012] & US 2002/132192 A1 & EP 992852 A2	10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. B01D 15/00、B01J 3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. B01D 15/00、B01J 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2004
 日本国登録実用新案公報 1994-2004
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-543241 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2002. 12. 27, 【特許請求の範囲】、段落【0048】 - 【0053】 & WO 2000/36272 A1 & US 6235701 B1	1-15
A	J P 6-114202 A (日本たばこ産業株式会社), 1994. 04. 26, 【請求項1】、段落【0003】 - 【0004】 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 智

4Q

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-247519 A (経済産業省産業技術総合研究所長) 2001. 09. 11, 【特許請求の範囲】、段落【0044】 & US 2001/25121 A1	1-15
A	JP 2000-138156 A (日本電信電話株式会社) 2000. 05. 16, 【特許請求の範囲】、段落【0009】 - 【0012】 & US 2002/132192 A1 & EP 992852 A2	10